Ueber einige Alkaloïd-Reactionen mit Selen- und Tellursäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUG DER DOCTORWÜRDE

VON DER

PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ROSTOCK

VON

CARL BRANDT

AUS LÜBECK.

BERLIN.

DRUCK VON M. DRIESNER, KLOSTER-STR. 72.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553624_0078

SEINEM

HOCHVEREHRTEN LEHRER DEM HERRN

Professor Dr. Sonnenschein

ALS EIN GERINGES ZEICHEN INNIGSTER DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM VERFASSER.

Obgleich die Kenntniss über die chemische Constitution der Alkaloïde noch äusserst mangelhaft ist, so beanspruchen dieselben dennoch, sowohl von Seiten des Chemikers, als des Toxicologen ein besonderes Interesse, da fast alle durch hervorragende physiologische Wirkungen ausgezeichnet und die Träger der arzneilichen oder giftigen Eigenschaften derjenigen Pflanzen und Pflanzentheile sind, in denen sie sich angehäuft finden. Daher hat sich denn auch schon frühe die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die Isolirung dieser Körper gelenkt, doch ist es nachweislich erst 1841 dem Apotheker in Hameln an der Weser Sertürner gelungen, einen basischen krystallisirbaren Stoff, das Morphin aus dem Opium abzuscheiden. Zwar hat Derosne, Apotheker zu Paris, schon vor ihm aus demselben Extract einen krystallisirbaren Körper gewonnen, der nach ihm das Derosne'sche Salz genannt wurde, allein er erkannte nicht die basische Natur desselben, sondern glaubte, dass seine alkalische Reaction von einer geringen Menge beigemengten fixen Alkalis, das er zur Fällung verwendet hatte, herrühre.

Später stellte er einen zweiten Stoff, den er Narcotin nannte, aus dem Opium dar, allein er verkannte auch diesmal sowohl seine Basicität als seine specifische Verschiedenheit vom Morphin, bis Robiquet dieselbe nachwies. Nach ihm waren es namentlich Pelletier und Caventou und unter den deutschen Chemikern Geiger, die sich mit der Darstellung von Alkaloïden beschäftigten, deren Abscheidung für den Arzt deshalb von so hoher Wichtigkeit war, weil es ihm dadurch möglich wurde, die Menge des dem Kranken gereichten wirksamen Stoffes genau zu bestimmen, während er sie vordem nicht gekannt hatte, weil der Alkaloïdgehalt der Pflanzentheile bisweilen beträchtlichen Schwankungen unterworfen ist. Aber mit diesem grossen Nutzen verband sich andererseits ein nicht

minder grosser Nachtheil; denn so heilkräftig kleine Mengen der Alkaloïde auch wirken, so zerstörend zeigen sie sich in etwas grösseren Quantitäten im Organismus, ein Umstand der alsbald von Giftmördern zur Realisirung ihrer verbrecherischen Pläne benutzt wurde, wozu namentlich ein früher sehr verbreiteter Irrthum, es liessen sich die giftigen Pflanzenstoffe im Körper nicht wieder auffinden, viel beigetragen hat. Daher haben die Alkaloïde auch nach dieser Richtung die Aufmerksamkeit der Chemiker beansprucht, und wenngleich es der forensischen Chemie bereits gelungen ist, charakteristische und empfindliche Reactionen auf die meisten Alkaloïde zu finden, sowie sichere Methoden zu ihrer Abscheidung aus dem Organismus zu ersinnen, so bleibt bei der hohen Wichtigkeit des Gegenstandes immer noch reichliches Material zum Forschen.

Unter den zur Isolirung der Alkaloïde aus dem Organismus zur Anwendung gelangten Methoden nimmt die Stass'sche unstreitig den ersten Rang ein. Nach dieser ist wohl die von Dragendorf befürwortete Schüttelmethode, die auf die verschiedene Löslichkeit der Alkaloïde in einfachen Lösungsmitteln basirt, die bekannteste. Allein beide, auch die erstere, so vollkommen sie sonst ist, setzen dem ausführenden Chemiker nicht selten kaum zu beseitigende Schwierigkeiten in den Weg, die ihren hauptsächlichsten Schwerpunkt in der grossen Löslichkeit vieler im faulenden Organismus vorkommender Verbindungen haben. Nur durch unendlich oft wiederholtes Ausschütteln der Alkaloïde, aus abwechselnd saurer und alkalischer Lösung mit Aether, gelingt es, dieselben so weit rein und von beigemengten organischen Substanzen, die ihnen mit äusserster Hartnäckigkeit in alle Lösungsmittel folgen, frei zu erhalten, dass mit ihnen die zur Erkennung dienende Reaction angestellt werden kann. Bisweilen bilden besagte Körper beim Schütteln ihrer alkalischen Lösung einen schleimigen Schaum, der den Aether vollständig erfüllt und erst nach mehrstündigem Stehen sich abzu-

setzen beginnt. Der Wunsch, die Alkaloïde aus saurer Lösung abzuscheiden, d. h. dieselben durch geeignete Reagentien, die nicht gleichzeitig mit jenen Körpern Niederschläge geben, durch Fällung aus saurer Lösung zu gewinnen, erscheint daher nicht fern liegend. Prof. Sonnenschein hat diesem Gegenstand eine besondere Aufmerksamkeit geschenkt und eine Methode veröffentlicht, die sich auf das Verhalten der Alkaloïde gegen Phosphormolybdänsäure gründet. Nach ihm geben sämmtliche Alkaloïde mit genannter Säure meist gelb gefärbte sehr constante Niederschläge aus saurer Lösung, aus denen sich durch Digestion mit Barythydrat und nachherigem Ausschütteln mit Aether die reine Base gewinnen lässt. Später hat Schulz in Rostock in gleicher Weise das Verhalten der Phosphorantimonsäure geprüft und gefunden, dass sich dieselbe der Phosphormolybdänsäure vollkommen analog verhält. Nach einigen von mir angestellten Reactionen verhält sich auch die Arsenmolybdänsäure $As_2\ Mo_7\ O_{26}\ H_6$ der ersteren sehr ähnlich, der Hauptunterschied scheint nur in den abweichenden Löslichkeitsverhältnissen zu liegen. Wie die Phosphormolybdänsäure, so erzeugt auch die Arsenmolybdänsäure in sauren und verhältnissmässig reich mit organischen Substanzen beladenen Lösungen Niederschläge, denen nach vorhergegangener Digestion mit Barythydrat die Base durch Aether in einem solchen Zustand der Reinheit entzogen werden kann, dass sich meistens ohne Weiteres die betreffende Specialreaction damit anstellen lässt. Da letztere, der Natur der Alkaloïde gemäss, meistens auf das Verhalten derselben gegen starke Säuren hinausläuft, und man gerade diesem Studium die schönsten und empfindlichsten Reactionen verdankt, so schien mir ein Versuch die Reihe der nach diese Richtung hin untersuchten Säuren durch einen kleinen Beitrag zu vervollständigen nicht ungerechtfertigt, zumal nur eine geringe Zahl und nur das Verhalten der gewöhnlicheren Säuren genügend bekannt ist. Ich habe dazu die Selen- und Tellursäure gewählt, weil

sie sich der durch hervorragende Wirkungen ausgezeichneten Schwefelsäure eng anschliessen, aber durch eine weit grössere Unbeständigkeit charakterisirt sind, wodurch ich mich berechtigt glaubte, einen energisch zersetzenden Einfluss zu erwarten. Ich habe die Säuren einmal für sich, ein anderes Mal in Combination mit concentrirter Schwefelsäure einwirken lassen, und auf diesem Wege allerdings einige bemerkenswerthe Reactionen erhalten, die ich weiter unten mittheilen werde.

Was nun zunächst die Arsenmolybdänsäure betrifft, so verhält sich dieselbe, wie erwartet werden musste, auch noch darin der Phosphormolybdänsäure analog, dass sie nur mit wirklichen Basen Niederschläge giebt, während andere aus denselben Elementen bestehende Körper, die ihrer Constitution nach anderen Gruppen angehören, nicht gefällt werden; daher geben Anilin, Propylamin u. s. w. Niederschläge, während die Lösungen des Asparagins und Amygdalin z. B. klar bleiben, da ersteres ein Säureamid, letzteres ein Glucosid ist.

Die Farbe und Beschaffenheit der Alkaloïd-Niederschläge ist folgende:

Aconitin	hellgelb, feinflockig
Atropin (Daturin)	do. do.
Berberin	rothgelb, do.
Brucin	hellgelb, do.
Chinin	weissgelb, do.
Coniin	schwefelgelb, pulverig
Delphinin	weissgelb, feinflockig
Ermetin	hellbräunlichgelb, do.
Morphin	hellgelb, alsbald grünlich, feinflockig
Narcotin	hellgelb, feinflockig
Nicotin	do. do.
Piperin	rothgelb, do.
Solanin	citronengelb, pulverig
Strychnin	weissgelb, flockig
Theïn (Coffeïn)	citronengelb, pulverig
Theobromin	hellgelb, feinflockig
Veratrin	weissgelb, do.

Da sich diese Niederschläge gegen einfache Lösungsmittel sowohl, als gegen Säuren u. s. w. abweichend verhalten, so lasse ich die mit ersteren nach dieser Richtung hin angestellten Reactionen folgen.

Aconitin-Niederschlag.

In Aether und Chloroform wenig mehr in Amylalkohol, leicht in heissem Weingeist löslich. Auch in heissem Wasser löst er sich merklich auf, wird jedoch beim Erkalten wieder abgeschieden.

Phosphorsäure, Essigsäure, Oxalsäure, Wein-, Salpeter- und verdünnte Schwefelsäure wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich ein, während sie in der Wärme, unter Abscheidung bläulicher Flocken, die Verbindung zersetzen und theilweise lösen. Salzsäure macht schon in der Kälte einen zersetzenden Einfluss geltend, und löst in der Wärme grössere Mengen des Niederschlages zu einer farblosen, beim Erkalten sich nicht wieder trübenden Flüssigkeit auf, während Essigsäure das beim Kochen Gelöste später in gleicher Form und Farbe wieder abscheidet.

Kaustische Alkalien zerstören den Niederschlag schon in der Kälte, ohne merklich lösend einzuwirken und führen, indem sie die Molybdänsäure reduciren, die Farbe des Niederschlags in Blau über. Beim Erwärmen wird letzterer farblos gelöst, unter gleichzeitiger Ausscheidung des Alkaloïds, das in Form kleiner, weisslicher Flöckchen in der Flüssigkeit schwimmend, diese stark trübt. Nur die ammoniakalische Lösung erscheint unter gleichen Umständen farblos und klar, da das Aconitin in einem grösseren Ueberschuss kaustischen Ammoniaks löslich ist.

Kohlensaure Alkalien verhalten sich ebenso. Auch phosphorsaure, bor- und essigsaure Alkalien zeigen sich in ihrem Verhalten den kohlensauren Alkalien sehr ähnlich, nur erfolgt die Lösung zu farblosen trüben Flüssigkeiten meistens erst beim Kochen, während kalt keine oder nur geringe Einwirkung sich geltend macht.

Weinsaure Alkalien zersetzen den Niederschlag nur beim Kochen und ohne ihn völlig aufzulösen. In gleicher Weise wirken arsensaure Alkalien in der Kälte nicht merklich ein, während sie in der Wärme unter Abscheidung bläulicher Flocken kleine Mengen des Niederschlags

aufnehmen und beim Erkalten mit bläulich-weisser Farbe wieder abscheiden.

Atropin-Niederschlag.

In Aether, Chloroform und Wasser weder in der Kälte noch beim Erhitzen merklich löslich, löslicher dagegen in heissem Weingeist und Amylalkohol.

Phosphorsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Salz-, Salpeter- und verdünnte Schwefelsäure sind mit Ausnahme der Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur ohne merkliche Einwirkung, während sie in der Wärme den Niederschlag stark angreifen und dann wenig flockig getrübte farblose Flüssigkeiten darstellen. Nur die Essigsäure löst die Verbindung klar auf und scheidet dieselbe beim Erkalten in unverändertem Zustande wieder ab.

Kaustische Alkalien bilden mit dem Niederschlag schon in der Kälte bläulich gefärbte trübe Flüssigkeiten, die beim Erwärmen farblos werden ohne sich zu klären, weil das gefällte Atropin, von dem die Trübung herrührt, in überschüssig zugesetztem Kali- oder Natronhydrat nicht löslich ist, wohl aber in Ammoniak, wesshalb sich dieses auch etwas abweichend von jenem verhält: die anfangs trübe blaue Lösung entfärbt sich schon nach einigem Stehen und wird klar.

Kohlensaure Alkalien wirken ähnlich, aber träger und stellen nach dem Kochen klare farblose Lösungen dar. In gleicher Weise die essigsauren, borsauren, die wein- und phosphorsauren Alkalien. Abweichend zeigen sich nur die arsensauren Alkalien, die auch nach längerem Kochen stark weisslich getrübt werden.

Berberin-Niederschlag.

In Wasser, Aether, Chloroform, Amylalkohol und Weingeist selbst beim Kochen nicht merklich löslich.

Ebenso schwer löslich zeigt sich der Niederschlag gegen verschiedene Säuren in der Kälte, dass man aber durch Kochen eine Umsetzung mit partieller Lösung erreicht, beweist die geringe Farbenveränderung des Sediments und der Umstand, dass die über demselben stehende klare Flüssigkeit gelb gefärbt erscheint. Der

Niederschlag bleibt nur in der Essigsäure unverändert, während ihn verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure schön roth, die übrigen Säuren d. h. Phosphor-, Oxal-, Wein- und Salzsäure mehr oder weniger deutlich grüngelb färben.

Weit löslicher ist der Niederschlag in den Alkalisalzen der Essigsäure, Borsäure, Phosphor- und Kohlensäure, die ihn in der Wärme zu gelblichen und mit Ausnahme der kohlensauren Alkalien auch zu klaren Flüssigkeiten auflösen. Arsensaure und weinsaure Alkalien zeigen sich selbst nach längerem Kochen von nur sehr geringer Wirkung.

Kaustische Alkalien zerstören die Verbindung schon in der Kälte ohne lösend zu wirken. In der Wärme entstehen gelbliche durch feine Flocken getrübte Flüssigkeiten.

Brucin-Niederschlag.

Der Niederschlag ist sowohl in der Wärme wie in der Kälte in Chloroform, Aether, Amylalkohol, Weingeist und Wasser unlöslich.

Phorphorsäure, Essigsäure, Oxalsäure, Wein- und verdünnte Schwefelsäure wirken in der Kälte ebenfalls nicht merklich ein. In der Kochhitze zersetzen sie den Niederschlag und verändern seine Farbe in grünblau ohne, mit Ausnahme der Phosphorsäure, die sich rosa färbt, merklich aufzulösen. Salzsäure verhält sich im Ganzen ebenso, nur erfolgt die Zersetzung theilweise schon in der Kälte und die über dem Bodensatz stehende Säure ist nach dem Kochen gelb gefärbt. Den stärksten zersetzenden Einfluss macht aber entschieden die Salpetersäure geltend. Schon in der Kälte färbt sie den Niederschlag schön flammenroth und löst ihn beim Erwärmen alsbald zu einer klaren, röthlichgelben Flüssigkeit auf, die sich beim Erkalten trübt und etwas heller färbt. Von allen benutzten Säuren ist Essigsäure die einzige, die die Verbindung nicht zersetzt. Beim Kochen löst sie eine geringe Menge auf, die sich beim Erkalten aber wieder abscheidet.

Kaustische Alkalien zerstören den Niederschlag, unter Abspaltung des Alkoloïds, langsam und unvollkommen schon in der Kälte, schneller und vollständig beim Erwärmen.

Ganz ebenso zeigen sich die kohlensauren Alkalien in ihrer Wirkung, während die phosphor-, bor-, wein- und essigsauren Alkalien, die sich bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr inactiv zeigen, schon nach gelindem Erwärmen klare Lösungen geben. Arsensaure Alkalien sind auch nach längerem Kochen ohne merkliche Einwirkung.

Chinin-Niederschlag.

Sowohl in der Kälte wie in der Wärme sind Wasser, Weingeist, Aether, Amylalkohol und Chloroform ohne merkliche Einwirkung auf den Niederschlag, während ihn Phosphorsäure, Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Salpeter-, Salz- und verdünnte Schwefelsäure, wenigstens in der Wärme deutlich angreifen, das Gelöste, mit Ausnahme der Essigsäure, beim Erkalten aber nicht wieder abscheiden.

Kaustische und kohlensaure Alkalien zersetzen den Niederschlag schon in der Kälte unter Abscheidung des Alkaloïds, das sich beim Erwärmen klar auflöst, beim Erkalten aber wieder abscheidet.

Phosphorsaure, bor- und weinsaure Alkalien wirken bei gewöhnlicher Temperatur nur unvollständig zersetzend ein, vollständig jedoch bei gelindem Erwärmen. Es entstehen klare ungetrübte Flüssigkeiten, die sich beim Erkalten durch Ausscheidung des gelösten Alkaloïds trüben. Nur arsensaure Alkalien sind in der Kälte wie in der Wärme gleich wirkungslos.

Conin-Niederschlag.

In Aether wenig, mehr in Wasser, Amylalkohol, Chloroform, leicht in heissem Weingeist löslich, aus dem er sich beim Erkalten wieder abscheidet.

Phosphorsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Essigsäure und verdünnte Schwefelsäure wirken in der Kälte nicht merklich ein, lösen aber schon nach geringem Erwärmen den

Niederschlag zu einer meist farblosen wenig trüben Flüssigkeit auf. Die essigsaure Lösung ist gelb gefärbt und trübt sich beim Erkalten wieder. Salzsäure und Salpetersäure bewirken schon in der Kälte eine fast vollständige Lösung.

Kaustische Alkalien zersetzen den Niederschlag schon bei gewöhnlicher Temperatur zu wenig bläulich gefärbten nur beim Ammoniak klaren Flüssigkeiten, die nach dem Kochen zwar farblos, aber durch ausgefälltes Alkaloïd weisslich getrübt erscheinen. Kohlensaure Alkalien verhalten sich im Ganzen den kaustischen gleich. Auch bei ihnen erscheinen die Flüssigkeiten in der Kälte blau, und durch gefälltes Alkaloïd trübe, mit Ausnahme des kohlensauren Ammoniaks, da das Coniin in einem Ueberschuss desselben löslich ist. Durch Kochen werden auch diese Lösungen entfärbt und klar. In gleicher Weise die der phosphor-, essig-, bor- und weinsauren Alkalien. Letztere differiren nur durch ihr Verhalten in der Kälte, in der keine nennenswerthe Einwirkung sichtbar wird. Arsensaure Alkalien färben den Niederschlag bläulichweiss.

Delphinin-Niederschlag.

Unlöslich in Wasser, Aether, Chloroform, Amylalkohol und Weingeist.

Ebenso in kalter Phosphor-, Wein- und Essigsäure, Oxalsäure, Salpeter-, Salz- und verdünnter Schwefelsäure. Beim Kochen wirken Phosphorsäure, Oxalsäure, Wein-, Salz- und Schwefelsäure merklich zersetzend ein, indem sie den Niederschlag blau färben, während Salpeter- und Essigsäure die Farbe nicht verändern, und scheinbar ohne alle Wirkung sind. Essigsäure löst aber eine Spur des Niederschlags auf, die sie beim Erkalten alsbald wieder abscheidet.

Kaustische und kohlensaure, essig- und borsaure Alkalien greifen den Niederschlag schon in der Kälte merklich an, und verändern seine Farbe in blau. Durch Erwärmen erfolgt alsbald Lösung zu ungefärbten, aber nur bei den kohlensauren Alkalien klaren Flüssigkeiten. Wein-

und phosphorsaure Alkalien wirken in der Kälte kaum ein und lösen in der Wärme auch nur partiell. Arsensaure Alkalien wirken endlich auch in der Wärme nicht merklich ein.

Emetin-Niederschlag.

Wasser, Aether, Chloroform, Amylalkohol und Weingeist lösen auch beim Kochen nichts auf.

Phosphorsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Salz- und verdünnte Schwefelsäure färben den Niederschlag alsbald grünlich, ohne jedoch merklich zu lösen, Salpetersäure giebt dem durch Reduction grünlich gefärbten Niederschlag die ursprüngliche Farbe zurück, während Essigsäure schon in der Kälte eine farblose wenig getrübte Flüssigkeit erzeugt. In der Hitze sind die Erscheinungen ein wenig anders. Während Phosphorsäure, Oxal- und Weinsäure nicht einwirken, löst Salzsäure eine nicht unbedeutende Menge des Niederschlages mit gelber Farbe auf, unter gleichzeitiger Röthung der rückständigen Flocken. Schwefelsäure und Salpetersäure verhalten sich ebenso, lösen aber weniger.

Kaustische Alkalien zersetzen schon in der Kälte und bilden blaue trübe Flüssigkeiten, die durch gelindes Erwärmen entfärbt aber nicht geklärt werden.

Kohlensaure und essigsaure Alkalien stimmen in ihrem Verhalten mit den kaustischen Alkalien überein, nur ist ihre Einwirkung bedeutend träger. Borsaure Alkalien lösen nur beim Kochen zu wenig trüben, gelblichen Flüssigkeiten, weinsaure dagegen gar nicht; die Flocken färben sich aber dunkel grünblau. Ohne alle Einwirkung sind endlich die arsensauren Alkalien.

Morphin-Niederschlag.

Der Niederschlag ist in Wasser, Aether, Chloroform, Amylalkohol und Weingeist, auch beim Kochen nicht löslich. Ebenso wirken Phosphorsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Salpeter- und verdünnte Schwefelsäure in der Kälte nicht merklich ein. War der Niederschlag durch längere Aufbewahrung schon theilweise reducirt, seine Farbe mithin

in grünlich übergegangen, so giebt ihm Salpetersäure momentan die ursprüngliche Färbung zurück. In der Kochhitze wirken alle diese Säuren lösend. Weinsäure, Oxalsäure und Phosphorsäure stellen fast klare Flüssigkeiten dar, die Salpetersäure-Lösung erscheint klar und gelb, die mit Schwefelsäure bereitete endlich klar und dunkelblau. Essigsäure und Salzsäure machen schon in der Kälte einen lösenden Einfluss geltend, erstere ohne die Farbe des Niederschlags zu ändern, letztere unter gleichzeitiger schwacher Blaufärbung, die jedoch beim Erwärmen alsbald verschwindet. Die Salzsäure-Lösung trübt sich beim Erkalten nicht wieder, während Essigsäure den grössten Theil des Gelösten alsbald ausscheidet.

Kaustische, kohlensaure, essig- und borsaure Alkalien zersetzen den Niederschlag schon in der Kälte sogleich, unter Bildung tief lasurblauer meist trüber Flüssigkeiten (nur NH_4 OH ist klar), die beim Erwärmen klar und entfärbt werden. Weinsaure Alkalien sind kalt von nur geringer Wirkung; in der Hitze erfolgt Lösung zu klaren ungefärbten Flüssigkeiten. Arsensaures Alkali löst kalt scheinbar nichts, in der Wärme erfolgt unter Hellblaufärbung wenigstens theilweise Lösung.

Narcotin-Niederschlag.

Wasser, Aether, Chloroform, Amylalkohol und Weingeist sind auch in der Wärme ohne lösenden Einfluss. In der Kälte verhalten sich Salzsäure, Essig-, Oxal-, Wein- und Phosphorsäure ebenso. Beim Erwärmen aber löst erstere und Weinsäure die Verbindung zu einer klaren sich beim Erkalten nicht trübenden Flüssigkeit auf, während Essigsäure den grössten Theil des Gelösten wieder fallen lässt. Phosphorsäure und Oxalsäure trüben sich zwar beim Erkalten nicht, lösen aber auch nur sehr geringe Spuren des Niederschlages auf. Ganz ähnlich verhalten sich Schwefel- und Salpetersäure.

Kaustische Alkalien zerstören die Verbindung unter Abscheidung des Alkaloïds theilweise schon in der Kälte, schneller und vollständig beim Erwmären. Kohlensäure, phosphor-,

essig-, bor- und weinsäure Alkalien verhalten sich ebenso, während arsensäure Alkalien nicht merklich lösend wirken.

Nicotin-Niederschlag.

Wasser, Aether, Amylalkohol, Chloroform und Weingeist wirken weder in der Kälte noch Wärme merklich ein. Auch Salzsäure löst die Verbindung in der Kälte wenig oder gar nicht, während in der Wärme eine klare farblose Flüssigkeit entsteht, die sich beim Erkalten nicht wieder trübt.

Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Schwefel-, Salpeter- und Phosphorsäure färben den Niederschlag blau, ohne ihn, weder in der Kälte noch Wärme, völlig aufzulösen, oder das Gelöste beim Erkalten wieder auszuscheiden.

Kaustische- und kohlensaure Alkalien, sowie phosphor-, bor- und weinsaure Alkalien zerstören die Verbindung unter Abscheidung des Alkaloïds theilweise schon in der Kälte, vollständig beim Erwärmen, indem sie dieselbe vorübergehend blau färben. Diese Lösungen sind nach dem Kochen klar und trüben sich beim Erkalten nicht wieder, auch die Lösung in essigsauren Alkalien nur dann, wenn dieselbe sehr concentrirt war. Arsensaures Alkali färbt die Verbindung hellblau, ohne sie zu lösen.

Piperin-Niederschlag.

Wenig in kaltem Wasser und Amylalkohol, leicht in Aether, Chloroform und Weingeist, auch leicht in heissem Wasser und heissem Amylalkohol löslich.

Phosphorsäure, Essigsäure, Oxal-, Wein- und Salzsäure, Salpeter und verdünnte Schwefelsäure wirken mit alleiniger Ausnahme der Essigsäure in der Kälte nicht merklich ein, während beim Kochen alle mehr oder weniger auflösen und gleichzeitig die Farbe des Niederschlags ändern. Phosphorsäure, Salz- und Oxalsäure sowie verdünnte Schwefelsäure lösen am wenigsten und ertheilen den rückständigen Flocken einen Stich ins Grüne. Weinsäure ebenso, löst aber mehr, noch mehr die Salpetersäure, am meisten die Essigsäure, die ausserdem das Gelöste beim Erkalten wieder abscheidet, während die anderen Flüssigkeiten klar bleiben.

Kaustische Alkalien zersetzen den Niederschlag schon in der Kälte unter Grünfärbung ohne ihn zu lösen. Nach dem Kochen erscheinen die Flüssigkeiten stark getrübt, mit Ausnahme der ammoniakalischen Lösung, die gelblich gefärbt und klar erscheint.

Kohlensäure, essig-, bor-, wein- und phosphorsaure Alkalien wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich ein, indem sie den Niederschlag grün färben. Beim Kochen erfolgt nur mit essigsaurem Alkali völlige Lösung, die übrigen Flüssigkeiten zeigen sich zwar farblos aber stark getrübt. Arsensaure Alkalien sind ohne Einwirkung.

Solanin-Niederschlag.

Der Niederschlag ist in Chloroform und Aether weder in der Kälte noch in der Wärme merklich löslich, etwas löslicher dagegen in heissem Amylalkohol und Weingeist, die das Gelöste beim Erkalten wieder abscheiden.

Phosphorsäure, Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Salpeter-, Salz- und verdünnte Schwefelsäure wirken, mit Ausnahme der Essigsäure, in der Kälte nur wenig ein, während in der Wärme unter gleichzeitiger Farbenänderung der rückständigen Flocken in mehr oder weniger dunkelblau theilweise Lösung erfolgt.

Kaustische Alkalien zersetzen schon in der Kälte vollständig zu wenig bläulich gefärbten trüben Flüssigkeiten, die nach dem Kochen zwar farblos aber nicht klar erscheinen, da Solanin, von dem die Trübung herrührt, in Alkalien unlösbar ist.

Kohlensaure, essigsaure, phosphor- und weinsaure Alkalien wirken schon in der Kälte merklich ein, mehr noch die borsauren Alkalien. In der Wärme lösen alle den Niederschlag farblos auf unter gleichzeitiger Abscheidung des Alkaloïd's, während die arsensauren Alkalien selbst bei dieser Temperatur noch wirkungslos bleiben.

Strychnin-Niederschlag.

In Wasser, Aether, Chloroform, Amylalkohol und Weingeist unlöslich.

Phosphorsäure, Oxalsäure, Salpeter-, Salz- und verdünnte Schwefelsäure wirken schon in der Kälte merklich ein, weniger die Essigsäure und Weinsäure. In der Wärme lösen Phosphorsäure, Oxalsäure, Salpeter-, Salz- und Schwefelsäure auch nicht viel, mehr und scheinbar ohne Zersetzung dagegen die Essigsäure, die das Gelöste beim Erkalten alsbald wieder abscheidet. Dasselbe findet bei der Salpetersäure statt, während die übrigen Lösungen klar bleiben.

Kaustische Alkalien zersetzen den Niederschlag schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung des Alkaloïds.

Kohlensaure Alkalien verhalten sich ebenso, nur die ammoniakalische Lösung ist nach gelindem Erwärmen klar. Wie letzteres verhalten sich auch die essig- und phosphorsauren Alkalien, während die Lösung in bor- und weinsaurem Alkali getrübt bleibt.

Arsensaure Alkalien wirken selbst in der Hitze nicht merklich ein.

Thein-Niederschlag.

In kaltem Wasser langsam, schnell in heissem zu einer farblosen, sich beim Erkalten nicht wieder trübenden Flüssigkeit löslich. Aether und Chloroform lösen nur wenig, mehr dagegen Amylalkohol und Weingeist.

Phosphorsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Salz- und verdünnte Schwefelsäure wirken in der Kälte nicht merklich ein, während durch Salpetersäure in derselben Temperatur eine theilweise, durch Essigsäure eine vollständige Lösung erfolgt. In der Wärme lösen alle genannten Säuren den Niederschlag klar und farblos auf. In gleicher Weise die kaustischen, sowie die kohlensauren, phosphor-, bor-, essig-, und weinsauren Alkalien, die ihn, mit Ausnahme der borsauren Alkalien, bei denen die Einwirkung meistens zu schnell verläuft, vorübergehend rosenroth färben.

Arsensaure Alkalien verhalten sich in der Kälte ebenso. In der Wärme erfolgt nur Weissfärbung des Niederschlages, ohne Lösung.

Theobromin-Niederschlag.

In Aether, Chloroform, Amylalkohol und Weingeist schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht löslich, ebenso leicht in heissem Wasser, schwieriger dagegen in kaltem löslich. In der Kälte sind Phosphorsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Salpeter-, Salz- und verdünnte Schwefelsäure von nur geringer Einwirkung, gelindes Erwärmen bewirkt aber bei allen schnell Lösung zu klaren farblosen Flüssigkeiten. Nur die Essigsäure-Lösung besitzt die Farbe des Niederschlages und wird selbst durch längeres Kochen nicht entfärbt, was wohl als Beweis angesehen werden darf, dass die Essigsäure die Verbindung als solche löst, ohne sie gleichzeitig zu zersetzen.

Kaustische, kohlensaure, phosphorsaure, essigsaure, bor- und weinsaure Alkalien lösen den Niederschlag schon in der Kälte zu klaren farblosen Flüssigkeiten auf.

Nur die arsensauren Alkalien verhalten sich abweichend. Sie zersetzen zwar den Niederschlag auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem sie seine Farbe in weiss überführen, allein ohne ihn zu lösen. Die Lösung erfolgt jedoch in der Kochhitze, zu einer farblosen stark weisslich getrübten Flüssigkeit.

Veratrin-Niederschlag.

In kaltem Aether, Amylalkohol, und Chloroform wenig, leicht in Weingeist löslich.

Phosphorsäure, Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Salpetersäure, Salz- und verdünnte Schwefelsäure wirken in der Kälte nicht merklich auf den Niederschlag ein. Beim Erwärmen lösen Phosphorsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Salpeter-, Salz- und Schwefelsäure etwas, unter gleichzeitiger Zersetzung, auf. Salzsäure und Schwefelsäure färben die rückständigen Flocken blau, die übrigen Säuren grünlichgelb. Essigsäure allein löst den Niederschlag ohne Zersetzung auf und scheidet beim Erkalten das Gelöste wieder ab.

Kaustische Alkalien zersetzen den Niederschlag schon in der Kälte und bilden hellblau gefärbte trübe Flüssig-

keiten, die beim Erwärmen ohne sich zu klären farblos werden. Die ammoniakalische Lösung entfärbt sich schon in der Kälte nach einigem Stehen von selbst.

Kohlensaure und borsaure Alkalien verhalten sich im Wesentlichen ebenso, während phosphorsaure, essig- und weinsaure Alkalien selbst beim Kochen nie vollständige Lösung bewirken. Arsensaure Alkalien wirken selbst in der Hitze nicht merklich ein.

Das im Vorstehenden Gesagte lässt sich übersichtlicher etwa so zusammenfassen:

Mit Ausnahme weniger sind alle Niederschläge in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wie Wasser, Aether, Chloroform, Amylalkohol und Weingeist, unlöslich oder sehr schwer löslich. Ausgenommen sind die Niederschläge von Aconitin, Atropin, Coniin, Piperin, Solanin, Theïn, Theobromin und Veratrin, die sich bald in diesem, bald in jenem Lösungsmittel, meistens in Weingeist auflösen. Alle starken Säuren wirken in der Kochhitze auf die Niederschläge ein, doch ist ihr Einfluss, mit Ausnahme der der Essigsäure, nie von nur lösender Art, sondern sie zerstören die Verbindung mehr oder weniger vollständig. Die Essigsäure dagegen löst fast alle Niederschläge, Nicotin, und Solanin ausgenommen, mit gleicher Leichtigkeit auf, und lässt beim Erkalten ihrer heiss gesättigten Lösung einen Theil des Gelösten wieder fallen. Kaustische Alkalien zersetzen die Niederschläge häufig schon in der Kälte, immer beim Erwärmen, unter Abscheidung der Alkaloïde, die sich, wenn sie in einem Ueberschuss des zugesetzten Alkalis nicht löslich sind, theils flockig, theils in Form eines feinen Pulvers abscheiden. In den bei weiten meisten Fällen verhalten sich die kohlensauren, phosphorsauren, bor-, wein- und essigsauren Alkalien in der Kochhitze den kaustischen Alkalien analog, und lösen nicht selten das abgeschiedene Alkaloïd farblos auf, während sich die arsensauren Alkalien selbst in der Wärme von nur geringer und häufig keiner Wirkung zeigen. Darin aber liegt gerade der Hauptunterschied

zwischen diesen und den mit der Phosphormolybdänsäure erhaltenen Niederschlägen. Da letztere in Phosphorsäure und phosphorsauren Alkalien leicht löslich sind, so liess sich der Analogie nach erwarten, dass sich die mit der Arsenmolybdänsäure erhaltenen Niederschläge in arsensaurem Alkali lösen würden, allein sie sind nicht nur darin, sondern auch in der Phosphorsäure unlöslich.

Bevor ich zur näheren Beschreibung der Farbenerscheinungen übergehen kann, die ich durch Selen- und Tellursäure, sowohl für sich, als in Combination mit concentrirter Schwefelsäure, erhalten habe, muss ich über die Art dieser Combination noch Einiges vorausschicken.

Zunächst wurde das, auf einem flachen Porzellandeckelchen befindliche Alkaloïd in stark verdünnter Schwefelsäure gelöst, der Lösung sodann ein Tropfen Selensäure oder Tellursäure-Lösung zugemischt, und nun erst, ohne zu schütteln, vom Rande her ein grosser Ueberschuss conc. Schwefelsäure zufliessen gelassen. Dabei erhitzte sich das Gemisch in fast allen Fällen nur sehr unbedeutend, so dass ich berechtigt bin, den Verlauf dieser Reactionen als in der Kälte vor sich gehend zu bezeichnen, und in der That, wurde die Farbe, wenn überhaupt eine solche auftrat, sogleich geändert, wenn ich durch Schütteln oder durch Erwärmen auf dem Wasserbade eine höhere Temperatur herbeiführte. Um nun die auf solche Weise hervorgebrachten Reactionen besser übersehen zu können, ist es unbedingt nöthig, die Einwirkung der conc. Schwefelsäure für sich allein zu kennen, und daher habe ich denn den Verlauf ihrer Einwirkung, da er nicht von allen bekannt ist, sowohl in der Kälte wie in der Wärme, worunter ich hier stets nur die Temperatur des Wasserbades verstehe, verfolgt und das Ergebniss bei den betreffenden Alkaloïden mit angemerkt.

Aconitin.

H_2 S_e O_4: In der Kälte macht sich keine, in der Wärme durch geringe Gelbfärbung eine schwache Einwirkung bemerkbar.

H_2 Te O_4. Bei gewöhnlicher Temperatur ist H_2 Te O_4 ohne Wirkung auf das Aconitin, während in der Wärme auch hier eine geringe Zersetzung stattfindet.

H_2 SO_4: Schwefelsäure löst das Aconitin mit hellgelbbrauner Farbe, die nach dem Erwärmen in rehbraun übergeht, auf. Nimmt man verdünnte Schwefelsäure und concentrirt sie mit dem Alkaloïd vorsichtig über einer kleinen Flamme, so erscheint vorübergehend eine schöne rothe Farbe, ähnlich der, die man mit Hülfe von Phosphorsäure erhält.

H_2 SO_4 und H_2 Se O_4. Anfangs erscheint die Farbe schmutzig violett, nach gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade alsbald schmutzig roth.

H_2 SO_4 und H_2 Te O_4. Der Eintritt der Schwefelsäure bedingt nur eine geringe Dunkelfärbung, die aber alsbald wieder verschwindet.

Atropin. (Daturin).

H_2 Se O_4 und H_2 Te O_4 verhalten sich gegen Atropin genau so, wie gegen das vorher genannte Alkaloïd.

H_2 SO_4 färbt ein wenig röthlich.

Durch die gleichzeitige Einwirkung der Schwefelsäure mit Selen- oder Tellursäure wird weder in der Kälte noch in der Wärme eine Farbenerscheinung hervorgerufen.

Berberin.

Selensäure verändert das Berberin in der Kälte nur sehr wenig, es wird höchstens etwas dunkler gefärbt. In der Wärme wird es alsbald dunkelbraun.

Schwefelsäure färbt bei gewöhnlicher Temperatur dunkelgelb, in der Wärme ebenfalls dunkelbraun.

Selen- und Schwefelsäure geben in der Kälte zur Entstehung einer tief violettrothen Färbung Anlass, die sich durch Erwärmung verringert und allmälig in rothgelb übergeht. Stellt man die Reaction in umgekehrter Reihenfolge an, dass man also zuerst conc. H_2 SO_4 für sich einwirken lässt und dann erst Selensäure zufügt, so fällt die Färbung mehr rothbraun aus. Im Uebrigen ist der Verlauf derselbe.

Tellursäure löst selbst in der Hitze nur wenig Berberin mit gelber Farbe auf.

Tellur- und Schwefelsäure rufen eine der mit Selen- und Schwefelsäure erhaltenen, ähnliche Färbung hervor, die wie jene durch Erwärmen heller wird.

Brucin.

$H_2 Se O_4$. Erwärmt man Brucin mit Selensäure für sich auf dem Dampfbade, so erhält man eine anfangs schön hellgelbe, später röthlichgelb gefärbte Lösung, während in der Kälte keine Einwirkung erfolgt.

Tellursäure färbt ein wenig lebhafter roth, verhält sich im Uebrigen aber ebenso wie die Selensäure.

Schwefelsäure giebt, wenn sie absolut frei von Oxyden des Stickstoffes ist, weder in der Kälte noch in der Wärme zu einer Farbenerscheinung Anlass. Wendet man sie aber in der oben näher angedeuteten Weise in Combination mit Selen- oder Tellursäure an, so erhält man schon in der Kälte eine prächtig rosenrothe, stellenweise rothgelbe Flüssigkeit, deren Färbung durch Erwarmen in ein sehr constantes hellgelb übergeht, dessen Nüance durch Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure nicht geändert wird. In diesem Fall haben also sowohl die Selensäure als die Tellursäure einen entschieden oxydirenden Einfluss geltend gemacht.

Chinin.

Selen- und Tellursäure verhalten sich in der Kälte vollkommen indifferent gegen Chinin. Auch in der Wärme wird nur dann eine geringe Gelbfärbung bemerkbar, wenn die angewandten Säuren sehr concentrirt waren.

Selbst concentrirte Schwefelsäure löst das Chinin farblos auf. Ebenso wenig erfolgt durch vereinte Einwirkung von Selen- oder Tellursäure mit Schwefelsäure eine Farbenerscheinung, wohl aber wird die Selensäure nach längerem Stehen schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen reducirt und alles Selen in rothen Flocken abgeschieden.

Coniin.

Die Selensäure mischt sich nur schwer mit dem Coniin und ohne zu einer bemerkbaren Farbenerscheinung An-

lass zu geben. Sobald man aber gelinde erwärmt, erfolgt eine reichliche Ausscheidung von rothem Selen.

Auch mit der Tellursäure ist das Coniin in der Kälte nur schwierig mischbar, dennoch entsteht eine deutliche weissflockige Ausscheidung, die sich langsam wieder auflöst. Stellte man die Reaction auf einer flachen mässig erwärmten Schale an, so trocknet das Gemenge alsbald zu einer gelblichen Masse ein, die sich beim nachherigen Befeuchten mit Wasser nicht mehr löst.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Coniin langsam zu einer schwach rothen Flüssigkeit auf, die sich beim Erwärmen nicht verändert.

Dieselbe Erscheinung bewirkt eine Combination von conc. Schwefel- und Selensäure, während die Tellursäure unter gleichen Verhältnissen nur geringe Gelbfärbung veranlasst.

Delphinin.

In der Kälte ruft Selensäure nur geringe Gelbfärbung hervor; in der Wärme wird sie von dem Alkaloïd zu rothem Selen reducirt. In Tellursäure ist das Delphinin nicht, in Schwefelsäure aber mit dauernd rothbrauner Farbe leicht löslich. Dieselbe Farbe erhält man durch gleichzeitige Einwirkung von Schwefel- und Tellursäure. Wahrscheinlich wird dieselbe auch hier nur durch die Schwefelsäure bedingt, da ja Tellursäure das Alkaloïd nicht verändert.

Durch die gleichzeitige Einwirkung von Schwefel- und Selensäure entsteht eine schwach gelbliche Färbung.

Emetin.

Selensäure löst das Emetin langsam mit gelber, nach dem Erwärmen rother Farbe auf.

In Tellursäure ist es unlöslich. Schwefelsäure löst es ebenfalls nur langsam mit schmutzig rother Farbe.

$H_2\ SO_4$ und $H_2\ Se\ O_4$. In der Kälte tritt eine sehr schwache Grünfärbung auf, die durch Erwärmen missfarbig wird.

$H_2\ SO_4$ und $H_2\ Te\ O_4$: Schmutzig gelb.

Morphin.

In der Kälte bringt Selensäure keine merkliche Veränderung hervor, sobald man aber erwärmt, entsteht eine vom Rande ausgehende zuerst schmutzig chromgrüne Färbung, die alsbald in eine gelbe, schliesslich braunrothe Nüance übergeht. Erhitzt man stärker, so bemerkt man eine geringe Gasentwickelung und alles zugesetzte Selen wird in rothbraunen Flocken abgeschieden. Hat man das Morphin vorher in verdünnter Schwefelsäure gelöst, und auf dem Wasserbade erwärmt, so entsteht auf Zusatz eines Tropfens Selensäure alsbald eine vom Rande ausgehende, anfangs schwach grüne, später intensiv braune Färbung, die nur stellenweise einen Stich ins Grüne zeigt.

Stellt man die Reaction in der Kälte und in der oben näher beschriebenen Weise an, dass man nämlich zu dem in verdünnter Schwefelsäure gelöstem Morphin erst einen Tropfen Selensäure und dann vom Rande her conc. Schwefelsäure ohne zu schütteln eingiesst, so erhält man dort, wo die am Boden sich ansammelnde Schwefelsäure mit der übrigen Flüssigkeit in Berührung steht, eine erst blaugrüne, alsbald schön grasgrüne Farbe, die jedoch nicht constant ist, sondern bald in röthlichgelb und rothbraun übergeht. Diese Reaction schien mir bemerkenswerth und ich stellte deshalb einen Versuch über ihre Intensität an. Zu dem Ende löste ich 0,01 Morphin in 100 CC^m Wasser, dem ein Tropfen verdünnte Schwefelsäure zugesetzt worden war, auf, und verdunstete dann mehrere Male 1 und 5 CC^m auf weissen Tiegeldeckelchen im Wasserbade bis nahe zur Trockniss. Die Deckelchen, die 0,001 Morphin enthielten, zeigten obige und die bekannte Salpetersäure-Reaction mit gleicher Deutlichkeit, auf den Deckelchen jedoch, die nur 0,0001 Morphin enthielten, konnte ich mit Selensäure nur noch eine geringe undeutliche Erscheinung, aber keinerlei Grünfärbung erkennen, während die Salpetersäure-Reaction immer noch mit grosser Deutlichkeit auftrat. Weitere Versuche zeigten, dass $^1/_5$—$^1/_6$ Milligramm wohl die äusserste Grenze der

Sichtbarkeit obiger Reaction sein dürfte. Bei dieser Menge trat zwar wiederholt eine noch erkennbare Veränderung der Farbe in Grün auf, doch verschwand letzteres schon sehr schnell. Ein Zusatz von Oxalsäure, Weinsäure oder Traubenzucker hinderte in der Kälte den Verlauf der Reaction nicht, in der Wärme bedingten diese Körper für sich schon eine Reduction der Selensäure. Setzt man endlich zu einigen Krystallen des Morphins conc. Schwefelsäure in grossem Ueberschuss und gleich darauf einen Tropfen Selensäure, so ist die Erscheinung, je nachdem man in der Wärme oder Kälte arbeitet, ein wenig verschieden. In der Kälte bilden sich durch den Zusatz der Selensäure zunächst zwei Farben nebeneinander, nämlich eine schön grüne, und eine je nach Umständen mehr oder weniger rosenrothe. Bald mischen sich beideund die Flüssigkeit erscheint dann schmutzig braunroth mit einem Stich ins Grüne. In der Wärme entsteht sogleich eine schön dunkelbraunrothe Färbung von ausgeschiedenem Selen.

Schwefelsäure löst das Morphin farblos auf.

Tellursäure ist in der Kälte ohne bemerkbare Einwirkung. In der Wärme entsteht eine geringe Trübung.

Tellur- und Schwefelsäure ertheilen der Morphinlösung eine schöne rothe Färbung, die auch in der Wärme nicht verschwindet.

Narcotin.

In der Kälte erleidet das Narcotin durch Selensäure keine Zersetzung. In der Wärme tritt alsbald eine meist vom Rand ausgehende gelbe Färbung auf, die nach längerem Erhitzen in dunkelgelb übergeht, dann aber constant bleibt.

Auch Schwefelsäure löst das Narcotin in der Kälte farblos. Durch Erwärmen wird aber die Flüssigkeit bald schön hellroth gefärbt. Nach längerem Stehen erfolgt dieser Uebergang auch schon durch gelb und röthlichgelb in der Kälte.

Durch vereinigte Wirkung der Selen- und Schwefelsäure tritt zunächst eine intensive Blaufärbung auf, die

sich manchmal an den Stellen, wo die conc. Schwefelsäure eben in die Flüssigkeit eintritt, blaugrün oder gar rein grün zeigt. Erwärmt man alsdann auf dem Wasserbade, so verändert sich diese tief dunkelblaue Flüssigkeit alsbald in eine ebenso tief kirschroth gefärbte, von grosser Beständigkeit.

Die Morphin-Reaction, die in ihren ersten Anfängen mit dieser darin übereinstimmt, dass sich beim Eintritt der Schwefelsäure röthliche und blau- bis rein grüne Streifen neben einander bilden, unterscheidet sich von dieser zunächst dadurch, dass das Roth beim Beginn der letzteren Reaction vorherrscht, oft sogar ganz allein auftritt, um dann erst der blauen Nüance Platz zu machen, sowie besonders dadurch, dass die grüne Morphin-Reaction beim Erwärmen in schmutzig braunroth übergeht, während sich diese unter gleichen Verhältnissen kirschroth zeigt und einen hohen Grad von Beständigkeit besitzt.

Was die Empfindlichkeit dieser Reaction anlangt, so übertrifft sie entschieden die sonst gebräuchliche mit Schwefel- und Salpetersäure. Auch hier verfuhr ich ganz ähnlich wie bei dem Morphin.

Zunächst löste ich 0,01 Narcotin in 100 CC^{m} reinem Alkohol auf und verdampfte nun verschiedene Quantitäten auf weissen Tiegeldeckeln, nämlich 10,5 und 1 CC^{m} Die ersten Deckelchen, die also 0,001 Narcotin enthielten, zeigten beide Reactionen sehr deutlich. Allerdings ging die Farbe der Selen-Reaction sogleich in roth über, ohne vorher die blaue Nüance gezeigt zu haben, allein die auftretende Röthung besass sowohl ihre charakteristische Färbung, als auch noch einen ziemlichen Grad von Intensität. In gleicher Weise fielen die zweit kleineren Mengen, d. h. die Reactionen mit 0,0005 für beide Theile befriedigend aus; allein auf jenen Deckelchen, auf denen sich nur 0,0001 Narcotin befand, kam die Schwefelsäure-Reaction nicht mehr zu Stande, während die oben beschriebene Selen-Reaction noch sehr deutlich, wenn auch nur schwach, auftrat.

Tellursäure allein giebt bei gewöhnlicher Temperatur zu keiner Farbenerscheinung Anlass. In der Wärme entsteht eine schwache Gelbfärbung unter gleichzeitiger Ausscheidung weisslicher Flocken. Setzt man zu in verdünnter Schwefelsäure gelöstem Nacotin Tellursäure-Lösung, so entsteht sogleich ein feiner weisser Niederschlag, der sich auf Wasserzusatz merklich verringert und oft ganz verschwindet. Dieser Niederschlag besteht aus unendlich feinen ölartigen Tröpfchen, die emulsionsartig in der Flüssigkeit suspendirt sind, sich jedoch nach einiger Zeit abzusetzen beginnen und als weissliche, ölige, etwas zähflüssige Schicht auf dem Boden des Gefässes erscheinen. Dieselbe ist undurchsichtig, wird jedoch schon durch gelindes Erwärmen klar, indem sie sich gleichzeitig merklich verringert. Durch vorsichtiges Abgiessen der über dem Bodensatz stehenden klaren und erkalteten Flüssigkeit und einmaligem Nachspülen derselben mit destillirtem Wasser erhielt ich ihn getrennt. Er zeigte sich in vielem Wasser zu einer klaren, wenig gelblich gefärbten Flüssigkeit löslich, von der ein Pröbchen auf Zusatz von Schwefelsäure gleichzeitig an einigen Stellen grün, an anderen schön roth, zuletzt überall schön roth wurde, also kein unverändertes Narcotin mehr sein konnte. Beim Abdampfen der wässerigen Lösung wurde der Körper in derselben Form jedoch von gelberer Farbe wieder erhalten. Er löste sich nicht, oder nur spurenweise in Aether, und ich benutzte dies Verhalten, um zu sehen, ob noch eine geringere Menge unveränderten Narcotins in ihm enthalten sei. Der auf einem Uhrgläschen verdampfte, wiederholt mit der wässrigen Lösung geschüttelte Aether hinterliess zwar einen geringen Rückstand, wie aus der nicht absoluten Unlöslichkeit des Körpers in Aether erwartet werden musste, allein er gab keine Narcotin-Reaction, sondern färbte sich auf Zusatz von Schwefelsäure alsbald röthlich grün. Da mir nur geringe Mengen des Niederschlages zu Gebote standen, musste ich mich vorläufig auf die qualitative Prüfung desselben

beschränken. Er enthielt neben den Elementen des Narcotins auch noch Tellur, ein Umstand, der gewiss beachtenswerth erscheint. Um zu sehen, ob sich die Form und Farbe des Niederschlages durch den Verlust des Tellurs wesentlich ändern würde, löste ich den Rest in Wasser, fällte das Tellur mit essigsaurem Blei und dieses mit Schwefelwasserstoff heraus, und verdampfte die Lösung im Wasserbade bis zur Trockniss. Der Rückstand zeigte sich nicht verändert, harzartig gelb und spröde. Aus der von dem Bodensatz abgegossenen Flüssigkeit konnte ich neben einem anderen harzigen Körper, der ebenfalls keine Narcotin-Reaction mehr gab, feine in Wasser leicht in Alcohol aber unlösliche Krystalle erhalten, die sich bei näherer Prüfung als aus telluriger Säure bestehend erwiesen. Vollendet man die Reaction in der oben angedeuteten Weise, d. h. fügt man unbekümmert um den durch Tellursäure hervorgebrachten Niederschlag auch noch conc. Schwefelsäure hinzu, so entsteht sogleich ein lebhaftes Aufbrausen unter gleichzeitiger Röthung der Flüssigkeit. Das entweichende Gas ist NO_2.

Nicotin.

Concentrirte Schwefelsäure und ebenso Selensäure lösen das Nicotin schon in der Kälte leicht und unverändert auf. Auch beim nachträglichen Erwärmen auf dem Wasserbade erfolgt bei der Schwefelsäure-Lösung keine Veränderung, während die Selensäure-Lösung alsbald intensiv braunroth gefärbt wird. Schwefel- und Selensäure zusammen geben Andeutung grüner Striche beim Eintritt der Schwefelsäure in die Flüssigkeit, die jedoch alsbald, namentlich beim Umrühren, in schmutzig hellroth übergehen.

Tellursäure giebt in der Kälte einen flockigen Niederschlag mit dem Nicotin, der sich beim Erwärmen wieder auflöst, unter gleichzeitiger Abscheidung des Alkaloïds, das in Form öliger Tröpfchen auf der Flüssigkeit schwimmt. Ein Zusatz von conc. Schwefelsäure verhindert

die Abscheidung jener Flocken und die Flüssigkeit zeigt sich hellrosenroth.

Piperin.

Piperin wird von verdünnter Schwefelsäure gelöst und nur schwach gelb gefärbt, in conc. Schwefelsäure erleidet es eine tiefergreifende Zersetzung. Es färbt sich anfangs rothgelb, alsbald aber intensiv rothbraun, in der Wärme mehr reinbraun oder intensiv grünbraun. Stellt man die Reaction in der oben angedeuteten Weise gleichzeitig mit Schwefel- und Selensäure an, so verläuft die Farbenerscheinung in genau derselben Weise; man erhält schliesslich eine schmutzig grünbraune Flüssigkeit von geringer Farbenintensität.

Tellursäure ist für sich ohne Einwirkung auf Piperin. In der Wärme erweicht das Piperin zwar und bildet ein noch unter 100° schmelzendes Harz, das in der Kälte spröde erscheint, allein das sind Erscheinungen, die das Piperin schon für sich zeigt, und dürfen daher nicht der Einwirkung der Tellursäure zugeschrieben werden.

Ebenso indifferent zeigt sich die Selensäure.

Solanin.

Selensäure ist in der Kälte ohne Einwirkung auf Solanin, in der Wärme aber zeigt sich eine rothgelbe, und wenn man die Krystalle in erwärmte Selensäure fallen lässt, eine schön rothe Farbe.

Tellursäure bewirkt nur Lösung und giebt zu keiner Farbenerscheinung Anlass.

Conc. Schwefelsäure färbt das Solanin dagegen schon in der Kälte schön rothgelb und in der Wärme tiefrothbraun.

Schwefel- und Selen- oder Schwefel- und Tellursäure bewirken eine anfangs schön rothe, später, namentlich beim Erwärmen, schmutzig rothe oder rothgelbe Färbung.

Strychnin.

In der Kälte ist Selensäure ohne Einwirkung, sobald man aber erwärmt, entsteht eine vom Rande ausgehende anfangs rosenrothe, alsbald aber durch gelb und schmutzig grün in rothbraun übergehende Färbung.

Löst man das Strychnin in kalter conc. Schwefelsäure von der reines Strychnin nicht gefärbt wird auf, und fügt dann Selensäure zu, so entsteht eine anfangs geringe Gelbfärbung, die erst nach längerem Stehen vom Rande aus in schön rosa übergeht. In der Wärme entsteht die Rothfärbung sogleich, besitzt jedoch nur einen geringen Grad von Intensität. Ein Tropfen Salpetersäure zerstört dieselbe und erzeugt durch Bildung von Oxystrychnin eine gelbe Farbe, löst man das Strychnin aber in verdünnter Schwefelsäure auf, und stellt die Reaction in der oben angedeuteten Weise an, so erhält man anfangs keine Farbenerscheinung, nach längerem Stehen tritt jedoch eine geringe Rosafärbung auf, die durch Erwärmen alsbald bedeutend vermehrt wird. Selen wird dabei nicht abgeschieden. Die Farbe ist zwar schwach, aber sehr prächtig und da sie sich bei gewöhnlicher Temperatur von hoher Beständigkeit zeigte, so schien mir eine Isolirung derselben nicht gerade unmöglich. Allein alle nach dieser Richtung unternommenen Bemühungen fielen den gehegten Erwartungen nicht entsprechend aus, sondern führten zu der Ueberzeugung, dass jene rothe Färbung nur in stark schwefelsaurer Lösung existire und sich nicht über eine gewisse Grenze hinaus concentriren lasse, denn sobald diese erreicht war, begann eine successive Ausscheidung des Selens. Versuchte man die überschüssige Schwefelsäure zu entfernen, z. B. durch Zusatz von Barythydrat, durch Digestion mit Bleioxyd oder dergl. so entfärbte sich die Flüssigkeit jedesmal sobald nahezu Neutralität eingetreten war.

Tellursäure ist sowohl in der Wärme wie in der Kälte ohne Einfluss auf Strychnin; auch ein Zusatz von Schwefelsäure giebt zu keiner Farbenerscheinung Anlass.

Theïn.

Selen- und Tellursäure, sowie auch conc. Schwefelsäure verhalten sich sowohl einzeln, als in Combination, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als in der Wärme völlig indifferent gegen Theïn.

Theobromin.

Schwefelsäure und Selensäure lösen das Theobromin leicht und farblos auf und lassen nur nach längerem Erwärmen eine schwache Röthung erkennen.

In Combination verhalten sie sich ebenso.

Tellursäure löst das Theobromin selbst in der Wärme nicht auf.

Veratrin.

Selensäure wirkt in der Kälte nicht merklich ein und bedingt auch nach längerem Erwärmen eine nur schwache Gelbfärbung, während Schwefelsäure das Veratrin schon bei gewöhnlicher Temperatur erst gelb zuletzt kirschroth färbt. Durch Verdünnen mit Wasser wird die Farbe leicht zerstört und in gelbroth übergeführt, durch Erwärmen aber nicht verändert. Beide Säuren zusammen rufen eine schmutzig gelbe Färbung hervor unter allmäliger Reduction des Selens.

Tellursäure löst das Veratrin zwar auf, verhält sich im Uebrigen aber völlig indifferent gegen dasselbe.